

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-027253

(43)Date of publication of application : 13.02.1984

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 57-136244

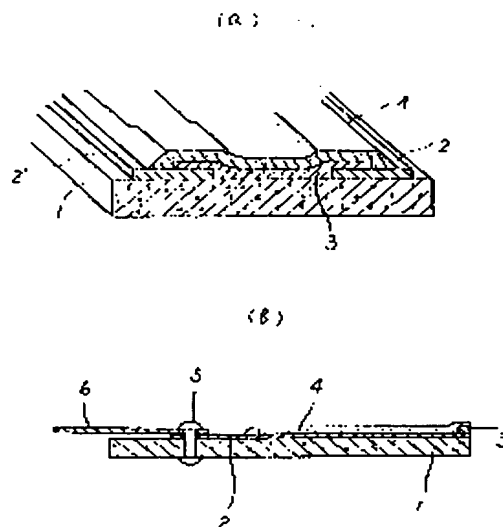
(71)Applicant : SHINEI KK
HITACHI LTD

(22)Date of filing : 06.08.1982

(72)Inventor : SUNANO NAOMASA
ASAHI NAOTATSU
YOSHIDA TOSHIO**(54) GAS SENSOR****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a sensor which can respond quickly to variations in the air/ fuel ratio and changes in the concentration of material to be detected with an excellent sensitivity by use of an sensitive material in which a small amount of specified element or a compound thereof is added to a P type compound oxide semiconductor having a Perovskite structure.

CONSTITUTION: A small amount of NbF_3 , TaF_5 , $\text{Nb}(\text{HC}_2\text{O}_4)_5$ or the like is added to a P type compound oxide semiconductor (e.g. LaNiO_3 and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$) having a Perovskite structure as given by ABO_3 (A is rare earth element or that which is partially replaced with alkali earth metal and B is one or more kind of transition metal elements) to obtain a powdered sensitive material. After the formation of Pt electrode 2 on an alumina substrate 1, the powdered sensitive material is plasma sprayed on the preheated substrate 1 to form a P type sensitive material layer 3. A gas permeable inorganic insulation film 4 covering the layer 3 is formed by plasma spraying of Al_2O_3 powder and then, a terminal 6 is connected thereto. This reduces the aging of the sensitive material and tailing effect thereof due to changes in the gas composition to be measured thereby providing a highly sensitive sensor.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—27253

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 27/12

識別記号

庁内整理番号
6928—2G

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ ガスセンサ

① 特 願 昭57—136244

② 出 願 昭57(1982)8月6日

⑦ 発 明 者 砂野尚正
明石市沢野西2丁目12—14

⑧ 発 明 者 朝日直達
日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑦ 発 明 者 吉田敏雄
東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号株式会社日立製作所内

⑧ 出 願 人 神栄株式会社
神戸市中央区京町七七番地ノ一

⑧ 出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

⑨ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 ガスセンサ

特許請求の範囲

1. 電気絶縁性基体上に形成された感応材層と、該感応材層に電気的に接続した電極とを有するものにおいて、該感応材層がペロブスカイト型の結晶構造を有するP型の複合酸化物半導体を主成分とし、バナジウム、ニオブ及びタンタル又はそれらの化合物の1種以上を小成分とする均一混合物の多孔質膜からなることを特徴とするガスセンサ。
2. 上記感応材層が、プラズマ溶射膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガスセンサ。
3. 上記感応材層が、上記複合酸化物半導体のプラズマ溶射膜に上記小成分の少なくとも一部が拡散されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガスセンサ。
4. 上記感応材層を覆う通気性無機絶縁膜を形成したことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のガスセンサ。

5. 前記基体上に、上記感応材層とその電極ならびに抵抗膜を有するヒータとその電極を形成したことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のガスセンサ。

6. 前記基体上に、サーミスタ膜とその電極ならびに前記感応材層とその電極を形成したことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載のガスセンサ。

7. 電気絶縁性基体上に所定の電極膜及び該電極膜に電気的に接続するようペロブスカイト構造を有するP型複合酸化物半導体の多孔質膜を形成し、次いで該多孔質膜にバナジウム、ニオブ又はタンタルの化合物溶液を含浸し、該含浸体を加熱して該化合物を分解して感応材層を形成することを特徴とするガスセンサの製造法。

8. 上記複合酸化物半導体の多孔質膜をプラズマ溶射により形成することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載のガスセンサの製造法。

9. 上記複合酸化物半導体にバナジウム、ニオブ又はタンタルの化合物溶液を含浸し、該化合物を

分解して得た感応性材料の粉末を前記基板上に密着して多孔質感応材層を形成することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載のガスセンサの製造法。

10. 前記感応材層を形成した後、該感応材層を被覆する通気性無機絶縁膜を形成したことを特徴とする特許請求の範囲第9項記載のガスセンサの製造法。

11. 前記複合酸化物半導体のプラズマ溶射層を形成した後、該溶射層を被覆する通気性無機絶縁膜を形成し、該絶縁膜を介して前記化合物溶液を該溶射層に含浸し、次いで該化合物を加熱分解して拡散することを特徴とする特許請求の範囲第7項記載のガスセンサの製造法。

発明の詳細な説明

(1) 発明の分野

本発明は感応材として ABO 、(ここでAは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換してもよい、Bは1種以上の遷移金属元素である)で表わされるペロブスカイト型複合酸化物を用いたガスセンサ及びその製造法に関し、更に詳しくはガス吸脱着による感応材の特性変化を低減した

また、米国特許第3,953,173号(Gas-Sensor Element and Method for Detecting Oxidizable Gas)には、ペロブスカイト型複合酸化物と K_2MgF_6 との混合物からなる感応材を用いたガスセンサが開示されている。

更に米国特許第4,044,001号(Smoke and Gas Sensor Element)には、ペロブスカイト型複合酸化物と CdO 、 La_2O_3 、 SnO 、 Ta_2O_5 又は PbO との混合物からなる感応材を用いたガスセンサが開示されている。

その他米国特許第4,221,827号、特開昭55-132941号、特開昭50-144391号、特開昭56-85337号、特開昭50-110385号、特開昭55-166030号、特開昭56-31631号、特開昭56-35533号、特開昭56-166459号などにも、ペロブスカイト型複合酸化物を感応材として用いたガスセンサが開示されている。

ペロブスカイト型複合酸化物半導体を感応材として用いたガスセンサにおいて、例えば燃焼排ガスの組成特に酸素濃度が変わると、ある経時変化が

ガスセンサとその製造法に関する。

本発明のガスセンサは、燃焼排ガス、炭、空気などのガス中における酸素、炭化水素、アルコール、水分、一酸化炭素などのガス成分の濃度の測定又は測定に基づいてガス成分の濃度の制御などに用いることができる。

(2) 従来技術

ABO 、(Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属元素で置換したもの、Bは1種以上の遷移金属元素である)で示される複合酸化物は、ペロブスカイト型構造を有するp型半導体である。この半導体は、例えばガス中の酸素濃度が増加すると抵抗値が減少するので、ガスセンサの感応材として用いることが提案されている。

米国特許第3,951,603号(Gas-Sensor Element and Method for Detecting Reducing Gas or Oxygen gas)は、ペロブスカイト型複合酸化物半導体を含むペーストをアルミナ基板上に塗布、焼付けして得られた還元性ガスに感知するガスセンサが開示されている。

起ることが観察された。完全燃焼炭に曝された後不完全燃焼炭にセンサが曝されると、感応材の電気抵抗値が時間と共に変化して行き、再度完全燃焼炭に戻しても、元の抵抗値に瞬間的に復帰するのではなく、ある時間をかけて徐々に変化してガス濃度と平衡する元の抵抗値に戻って行く。

第1図に示すように、p型ペロブスカイト複合酸化物($LaNiO_3$)のみで構成した感応材を用いたガスセンサで燃焼実験をしたところ、二次空気の存在する所で完全燃焼域であるa(プロパン0.4ℓに対し空気10ℓ/分の割合)から、空気量を減らして9ℓ/分にすると、抵抗値は増加する(領域b)。更に空気量を減らし8ℓ/分にすると、抵抗値は上昇する(領域c)。空気量を7ℓ/分(領域d)、6ℓ/分(領域e)に減少させた後、再び空気量を7ℓ/分(領域f)、8ℓ/分(領域g)、9ℓ/分(領域h)と増加して行っても、抵抗値は元の値に戻るのではなく、やや高い値を示す。なお、図において1つの領域の時間中は1分である。

理想的なガスセンサとしては、燃焼条件が同じならば常に同じ抵抗値を示す特性が要求される。

上述のようなペロブスカイト型複合酸化物半導体の経時変化は、酸素分子や還元性物質（例えば一酸化炭素）の吸脱着に伴う複合酸化物自体の可逆的な変化または導電型の転換、あるいは温度による影響によるものと考えられる。特にガス分子の吸脱着による化学変化は、P型ペロブスカイト複合酸化物の表面と内部でのガス分子の拡散による時間的なずれとなつて現われるものと考えられる。この現象（これを本発明ではテーリングtailing効果と呼ぶ）は、N型の酸化物半導体（例えば酸化チタン）でも見られる現象である。

自動車の排ガス中の酸素濃度や一酸化炭素濃度による燃焼制御や、家庭の暖房器具の燃焼制御、ボイラの燃焼制御などのように、燃焼条件が頻繁に変化する分野では、上記のようなテーリング効果はガスセンサにとって極めて不都合である。

(3) 発明の要旨

本発明の目的は、燃焼条件の変動特に空燃比の

は、酸素の減少に伴なつて抵抗値が大きくなる性質を有するので、仮にガスセンサの感応膜が破断して抵抗値が無限大となつても、それは不完全燃焼を防止する信号となる。これに対しN型半導体を用いると、不完全燃焼域では抵抗値が減少するので、ガスセンサの不都合によつては燃焼器具が暴走する恐れがある。これを防ぐため保護回路が必要となり、ガスセンサが複雑、高価となる。

ペロブスカイトは一般式で示せば、 ABO_3 で示される。ここでAはランタン、セリウム、プラセオジムなどのランタノイドで、その一部をアルカリ土類金属例えばストロンチウムで置換してもよい。Bはニッケル、クロム、チタン、銅、コバルト、バナジウムなどの遷移金属元素である。

具体的には、 $LaNiO_3$ 、 $LaCrO_3$ 、 $LaTiO_3$ 、 $LaCuO_3$ 、 $PrTiO_3$ 、 $CeTiO_3$ 、 $La_{1-x}Sr_xVO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)、 $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) などがある。

ロ) ペロブスカイト複合酸化物膜の形成法

本発明では、アルミナなどの電気絶縁性基板上

変動あるいは測定対象ガス中の検知物質の濃度変化に感速に対応できる感応特性を有するガスセンサとその製造法を提供することである。

本発明は、ペロブスカイト型構造を有するP型複合酸化物半導体が優れたガス感応特性を有することを利用し、その経時変化即ちテーリング効果を減少ないし除去したガスセンサに関し、具体的には上記P型複合酸化物半導体中に、少量の特定元素又はその化合物を添加した感応材を用いたことを特徴とするガスセンサに関する。

本発明はまた最も感応特性がすぐれかつテーリング効果を減少ないし除去したP型ペロブスカイト複合酸化物半導体を使用したガスセンサの製造法に関する。

(4) 発明の説明

イ) P型ペロブスカイト複合酸化物

前記公知刊行物に記載されているように、ペロブスカイト複合酸化物を用いたガスセンサは公知である。本発明でもかかる複合酸化物を用い得るが、P型複合酸化物半導体を用いる。P型半導体

に、まず所望の電極膜を形成し、その電極に電気的に感応材層が接するように、適切な手段で複合酸化物膜を形成する。また、感応材層を形成した後、電極膜を焼付けてもよい。

本発明者の研究によれば、ペロブスカイト複合酸化物膜が所期の感応特性を発揮するには、その膜の状況が極めて重要であることがわかった。前記公知刊行物に記載されたペロブスカイト複合酸化物膜の形成法は、ペロブスカイト複合酸化物の粉末をメチルセルローズなどに分散してペーストを作り、これをアルミナ基板上に印刷、焼付けるものである。

しかし、元来ペロブスカイトは焼結性が悪いため、アルミナ基板への密着力が低く、容易に剝離してしまふ。

本発明者は、ペロブスカイト複合酸化物の微粉末を電気絶縁性基板上に密着させることを検討した。その結果、次の方法が有効であることがわかった。

(1) プラズマ溶射法

ペロブスカイト複合酸化物の微粉末（1 μm 以下、特に5000 Å以下で100 Å以上）を公知のプラズマ溶射によりアルミナなどの電気絶縁性基板の上に溶射する。厚さは一概で薄いほどよいが0.5～50 μm 、特に1～10 μm がよい。

プラズマ溶射によると、ペロブスカイト粉末は強い力で基板面に衝突し、一部融合又は機械的に結合して強く密着する。従つて、従来のペースト印刷焼付法のようにガラス系バインダーは本質的に不要である。勿論、有害でない範囲ならバインダーを添加してもよい。

溶射膜のより大きな利点は、溶射膜に形成される多数の微小なクラックである。ガスセンサの反応はガス分子の吸脱着時の拡散が不可欠であるから、溶射膜が薄いということならびに微小クラックの存在によつて、ガス分子の拡散が迅速に行われ本発明のガスセンサの感度は著しく高いのである。

(II) 化学的分解析出法 (CVD法)

直流を印加し、スパッタリング法により、600℃以上に予熱した基板上に約3 μm の多孔質 LaNiO_3 膜を形成する。

ハ) 電極形成

アルミナなどの電気絶縁性基板に、白金などの耐熱性金属粉のペーストを印刷し、焼付けて、所望の白金電極を形成する。この電極上にペロブスカイト複合酸化物膜を形成するか又はその反対の順序で形成すればよい。

ニ) 通気性無機絶縁膜

ペロブスカイト複合酸化物膜又は電極の機械的保護のため、該膜上に通気性の耐熱性無機絶縁膜を形成する。この絶縁膜は、ガス透過性であることが必要で、従つて多孔質の膜が作りやすいプラズマ溶射法によるのがよい。PVD法でも同様の絶縁膜が得られる。

無機絶縁膜としては、アルミナなどの安定で中性性の無機物が適する。

ホ) Va族元素又はその化合物の添加

バナジウム、ニオブ及びタンタルの3種の元素

ランタン族のハロゲン化物及び遷移金属のハロゲン化物をキャリアーガスを用いて反応炉に導入し、被膜とすることもできる。例えば LaNiO_3 の場合は、塩化ランタン及び塩化ニッケルをアルゴン+5%水素からなるキャリアーガスで反応炉内に導入する。塩化ランタン及び塩化ニッケルの量は、分解後のモル比でほぼ1:1となるように調整する。反応炉中にはさらにアルゴンをキャリアーとして酸素を加え、80 torr以上にした。600℃以上に予熱した絶縁基板面を反応ガスに曝すことにより、多孔質 LaNiO_3 膜が得られる。

(III) 物理的分解析出法 (PVD法)

真空炉内にランタン、ニッケルの単独又は合金板を負極に対向、近接してアルミナ基板を設置した。この場合、陽極を炉内に設けるか、炉壁を兼用してもよい。

炉内を約 10^{-5} torrに減圧後、酸素を含んだアルゴンガスを投入し、 10^{-2} ～ 10^{-1} torrにした。この状態で電極間に0.8～5.0 KVの

又はその化合物が前記テーリング効果を減少ないし除去する効果があることがわかつた。

上記特定元素の酸化物の作用は未だ充分に解明されていないが、これらはn型半導体を作り得るものであり、p型ペロブスカイト複合酸化物中において、該複合酸化物の安定化に寄与していると推定される。かかる化合物の添加量が多すぎると、p型ペロブスカイト複合酸化物の感応特性が低下する。一般的な用途については、添加量は0.01～5重量%（複合酸化物に対する添加化合物量）、特に0.1～2重量%が適する。

上記酸化物を添加する方法として、例えば次の方法がある。

1) 気中拡散法

添加すべき元素又はその化合物の蒸気中に、p型ペロブスカイト複合酸化物の溶射膜を有する基体を設置して加熱拡散する。

II) 溶液法

上記溶射膜に、添加すべき元素又はその化合物の溶液を含浸し、乾燥後酸化性雰囲気中で加

熱拡散する。あるいは、通気性絶縁膜をペロブスカイト複合酸化物膜上に形成し、この絶縁膜を介して上記溶液を含浸、乾燥した後、酸化雰囲気中で加熱拡散する。

III) 粉末調製法

アルミナ基板に形成する感応材粉末を作る段階で、予めP型ペロブスカイト複合酸化物粉末に所望量の添加元素又は化合物を添加し、酸化雰囲気中で焼成する。

添加元素の溶液を作るには、なるべく塩素やナトリウムなどの有害元素を含まず、分解すれば逸散する炭素、水素、酸素、窒素の化合物を用いるのがよい。例えば、 Ni 、 VO_2 の水溶液、 Nb (HClO_4) の稀酸溶液などがある。ハロゲン化物でも塩化物、非化物、臭化物であれば、使用しうる。例えば NbF_5 の硝酸溶液、 TaF_5 の水溶液などがあげられる。これは酸化雰囲気中で焼成すれば酸化物になる。

前記公知刊行物において、特開昭55-132941号、特開昭56-46452号公報にみられるよう

サーミスタを併設すれば、ガスの温度を測定することができ、また必要に応じてガス温度をガスセンサの補正又はガス温度の制御に使用することができる。

N型酸化物半導体膜を併設すれば、P型ペロブスカイト複合酸化物半導体との起電力の差により、ノイズの影響を小さくしてガスの測定、検知をすることができる。

本発明のガスセンサは、酸素、一酸化炭素、アルコール、炭化水素、水分などの濃度測定及びそれに基づくガス濃度の制御に利用することができる。

(5) 図面及び実施例の説明

本発明の代表的実施例を示す第2図ないし第4図において、アルミナセラミック基板1上に、白金ペーストを印刷し、1000℃以上で特に1300～1400℃で焼付けて、白金電極2、2'を形成する。その電極にまたがるように、P型ペロブスカイト複合酸化物の粉末(200～2000Å)をプラズマ溶射してP型ペロブスカイト膜3を形成

し、 LaNiO_3 や LaCoO_3 の Ni 又は Co の一部を Mn などの一部置換したものが知られている。これらの複合酸化物は、結局P型ペロブスカイトである。これに対して本発明の感応材ではP型ペロブスカイト複合酸化物に特定元素又はその化合物が拡散、又は分散しており、混合系である。この混合系によつて、P型ペロブスカイトのテーリング効果を減少又は除去できるのであつて、全体がP型ペロブスカイトのみでない点に両者の違いがある。

へ) ガスセンサの適用例

本発明において、1つの電気絶縁性基板に、前記感応材層と電極とを形成する他に、白金ヒータとその電極、サーミスタとその電極、あるいは他の酸化物半導体、例えばN型酸化物半導体層とその電極とを併設してもよい。

ヒータを併設すれば、低温のガス中でそのヒータによりセンサを予熱又は加熱して所定の温度に保つことにより、目的の感応特性を得ることができる。

溶射に先立つて、基板を600℃以上特に700℃～1400℃に予熱しておくと、密着力の強い溶射層が得られる。

溶射層の厚さは数μmで、顕微鏡で観察すると微細なクラックが無数存在していることがわかる。

更に、粒径数μm以下のアルミナ粉末をプラズマ溶射して、通気性の無機絶縁膜4をP型ペロブスカイト膜上に形成する。この絶縁膜にも同様に微小なクラックが存在する。

次いで、 Ni 、 VO_2 の飽和水溶液に上述のようにして得た複合溶射膜を浸漬して乾燥後、空気中で1000℃～1400℃で数分ないし数時間加熱してメタバナジン酸アンモニウムを分解すると共に酸化物にし、溶射層に拡散する。これによつて目的の感応材層が得られる。

第2図(b)は第2図(a)の側面図であり、上述のようにしてバナジウム化合物の拡散が終了したあと、銀ロウ付けによりハトメ5にステンレス製のリード端子6を固着する。

第3図(a)及び(b)は、上述のセンサ素体において、

一つのアルミナ基体の片面にP型ペロブスカイト層を他方の面に白金ヒータの抵抗膜7とその電極2''を形成し、アルミナ・マグネシアスピネルの溶射による通気性保護膜8を形成したものである。

第3図(a)、(b)に示すガスセンサを用いると、例えば密閉された排気経路などの低濃度のガスに対しても所期の感応特性を得ることができる。即ち、ヒータによつてセンサを加熱又は予熱すれば、低濃度でも充分な感応特性を発揮することができる。

サーミスタをヒータの代りに形成すれば、ガス濃度の検知と制御に使うことができる。

第4図は、本発明のガスセンサの取付構造の例を示す斜視図である。耐熱性及び機械的強度が要求される用途には、第2図ないし第3図に示すセンサ素体を金箔フランジ11にマイカ板10及び耐熱セメント9で固定する。フランジ11には取付用穴12やピン13をもりける。なお、取付構造やケースは第4図に示すものの他、用途や目的により任意に選択できる。

実施例1

第2図のようなガスセンサを得た。

実施例2

アルミナセラミック基板に、実施例1(同)と同様の方法で白金電極を形成し、該電極間に実施例1(同)で得たP型ペロブスカイト粉末(バナジウムを拡散しないもの)をブラズマ溶射して、厚さ3μmの感応材層を形成した。次いでその上に実施例1(同)と同様にして厚さ5μmの通気性アルミナ絶縁膜を形成した。これを NH_4VO_3 飽和水溶液に1~7回浸漬して NH_4VO_3 をアルミナ絶縁膜及び感応材層に含浸した。1回の含浸毎に、センサ素体を20~100℃で乾燥し、500~950℃で NH_4VO_3 を分解し、更に空気中で1250~1380℃で加熱拡散した。次いで、実施例1と同様に、リード端子をロウ付けしてガスセンサを得た。

実施例3

実施例1(同)と同様の方法で、アルミナセラミック基板の片面に白金電極を、他方の面に白金抵抗膜を形成した。

(i) 感応材粉末の調製

La_2O_3 1629g, NiO 747g, 及び NaHCO_3 2376g粉末をよく混合し、アルミナルツボ中で大気中850~950℃で約10時間加熱後冷却し、純水で十分に洗浄した。残った黒色の LaNiO_3 微粉末(約200~2000Å)1000gをメタバナジン酸アンモニウムの飽和水溶液1ℓに加え、混合、乾燥して約900℃で数分間加熱し、更に1350℃で数時間加熱した後、微粉砕して、数百ないし数千ÅのP型感応材粉末を得た。

(ii) センサの製造

アルミナセラミック基板(厚さ0.6mm)に、電極形状に白金ペーストをスクリーン印刷し、乾燥後空気中で約1350℃で焼付けた。次いで、上記(i)で調整したP型感応材粉末を、800℃に予熱した基板にブラズマ溶射して、厚さ4μmの感応材層を形成した。

更に平均粒径0.5μmのアルミナ粉末をブラズマ溶射して厚さ5μmの通気性無機絶縁を形成した。次いで、白金電極に端子を銀ロウで固着し、

白金電極を形成した面に、実施例1(i)で得たP型ペロブスカイト粉末(バナジウム酸化物を拡散しないもの)をブラズマ溶射し、次いで両面にアルミナ微粉末を実施例1(ii)と同様の方法で通気性無機絶縁膜を形成した。

更に実施例2と同様の方法で NH_4VO_3 を含浸、分解、拡散してから実施例1と同様にしてリード端子をとりつけた。その後、結合部分にマイカ板を巻き、ステンレス製フランジに挿入して耐熱セメントで固着して第4図に示すガスセンサを得た。

実施例4

実施例1と同様の方法で、アルミナセラミック基板の両面に白金電極を形成した後、片面に高濃度サーミスタペースト(サーミスタの組成は特公昭57-3202号公報記載のもの)を印刷、焼付けた。他方の面に、実施例1で得たP型ペロブスカイト粉末(バナジウム酸化物を含浸したもの)をブラズマ溶射し、更に両面に実施例1と同様の方法でアルミナ絶縁膜を形成した。

次いで実施例1と同様にしてリード端子を形成

し、実施例3と同様にしてステンレス製フランジに耐熱セメントで固定した。

以上のようにして得たガスセンサの種々の特性を測定した。これを以下図面によつて説明する。

(a) テーリング効果の減殺について

実施例2で得たガスセンサについて、 NH_4VO_3 溶液の含浸、拡散回数、テーリング効果の減殺にどう影響するかを検討した。

第5図は二次空気の存在するバーナーでプロパン0.4 L/分と空気10 L/分又は7 L/分の混合物の燃焼炎中でのガスセンサの抵抗値の変化を示すものである。

図において、1, までではプロパン0.4 L/分に対し空気10 L/分(完全燃焼域)にした炎中での抵抗値である。1, から1, まで(30分間)は、プロパン0.4 L/分に対し空気を7 L/分にした炎中での抵抗値で、1, 以降は空気を10 L/分にした炎中での抵抗値である。

図中A, A' は LaNiO_3 をプラズマ溶射で形成したもので、バナジウム化合物を拡散しない仙

拡散)は、1, までの間に約110 KΩ(曲線B)になり、3回含浸、拡散したものは約105 KΩ(曲線C)になる。ところが5回含浸したものは、約101 KΩ(直線D)で不変である。

これに対し7回含浸、拡散したものは、約80 KΩに低下する(曲線E)。

1, において、空気量を再び10 L/分に戻すと、バナジウム化合物を拡散しないものは抵抗値が低下し(曲線A')、以下バナジウム化合物の拡散回数に応じて曲線B', 曲線C' のように低下する。ところがバナジウム化合物を5回拡散したものは、直ちに元の1 KΩに戻り、以後変化しない(直線D')。また含浸拡散回数が多いものは、初めに0.9 KΩとなり、徐々に1 KΩに復帰する。

以上のことから、バナジウム化合物の拡散を行うと、拡散をしない場合に比べてテーリング効果を減少させ、あるいは除去することができる。

(b) 耐久性

実施例2ないし実施例4で得たガスセンサにつ

は、実施例のガスセンサと同じである。

B, B' は実施例2において NH_4VO_3 溶液を1回含浸、拡散した場合、C, C' は NH_4VO_3 溶液を3回含浸、拡散した場合、D, D' は5回、E, E' は7回含浸、拡散した場合の特性を示す。

これらのセンサは、完全燃焼域(1, まで)は1 KΩの抵抗値を示し同一特性を示す。そして、空気を7 L/分に変化させると、数ミリ秒(Δt)の以内に約101 KΩに変化する。これは、溶射によるペロブスカイト膜が非常に応答性が高いことを示す一例である。

しかし、この不完全燃焼域(1, -1,)にセンサを置くと、燃焼条件の変化がないのに、バナジウム化合物の拡散の有無及び拡散回数によつて、抵抗値が上昇したり、低下したり、あるいは全く変化しないものがある。

バナジウム化合物を全く添加しないものは、1, から1, までの間に、抵抗値は著しく増加(曲線A)する。

バナジウム化合物を添加したもの(1回含浸、

いて、各種耐久テストを行なつた。その結果を第6図(a)~(c)に示す。

実験1(耐久フレームテスト)

プロパンを0.4 L/分に一定し、空気量を6~11 L/分に変化し、900~1100℃の炎中で抵抗値の初期値、40時間後、80時間後及び500時間後の値を測定した。

第6図(a)に示すように、本発明のガスセンサは抵抗値の経時変化が非常に小さいことがわかる。

実験2(耐熱サイクルテスト)

380℃~1050℃(1サイクルは約5分間)での耐熱サイクルテストを実施した。燃焼条件は上記実験1と同じである。抵抗値を、初期値、1250サイクル後、2500サイクル後、5000サイクル後に測定した。5000サイクル後も抵抗値の変化は非常に小さいことが第6図(b)により明らかである。

実験3(耐熱性テスト)

1000~1030℃の空気中でセンサを加熱して、抵抗値を測定したが、第6図(c)に示すように、

10000時間加熱後も抵抗値の変化が非常に小さい。

上記実験1及び2において、不完全燃焼域ではセンサ表面にカーボンが真直に付着したが、そのためのテーリング効果は認められなかった。

実験4(不完全燃焼テスト)

実施例1で得たセンサについて、プロパン0.4 L/分に対し空気を6 L/分以下まで変化させ、その抵抗値変化を測定したところ第7図の結果を得た。

通常の燃焼で空気/プロパンの容積比が1.5以下になることはないが、上記のような燃焼及び通常の燃焼をしたところ、過度のカーボン付着状態から正常な状態に戻す空燃比によつて、異なつた抵抗値変化を示すことが第7図からわかる。

即ち、空気量5の燃焼域中にセンサを置き、空気量を増やすとする。空気量5.4から正常な燃焼に戻すと、抵抗値は曲線Qの軌跡をたどつて変化する。

同様に、空気量が5.6のときは曲線P、空気量

大きなセンサを得ることができ、回路内のノイズによるエラーの少ない測定又は検知ができる。

実施例6

実施例1と同様に、 LaNiO_3 の感応材粉末を製造した。この感応材に対し、 NbCl_5 及び TaCl_5 を単独で0.5~3%の範囲で添加混合し、上記添加物の分解温度以上で熱処理後、1000℃、50時間の拡散処理を行なつた。これらの粉末を実施例1と同様に白金導体をもうけたアルミナ基板上にプラズマ溶射した。被膜の厚さは5~10μmである。その後感応素子をプロパン燃焼域中で試験したところ、テーリング効果を顕著に防止できることが認められた。

(6) 発明の効果

本発明によれば、燃焼状態など測定対象のガス組成の変化による感応材の経時変化又はテーリング効果の少ないガスセンサを得ることができ、信頼性の高い測定、検知、制御を行うことができる。

図面の簡単な説明

第1図は、従来のP型ペロブスカイト使用ガス

5.7のときは曲線N、空気量5.76のときは曲線M、空気量5.8のときは曲線L、空気量5.85のときは曲線K、空気量5.86のときは曲線J、空気量5.87のときは曲線I、空気量5.88のときは曲線D、空気量6のときは曲線Fである。このような特性から、本発明のガスセンサは、過度に空気不足の燃焼状態でも、適確に燃焼状態を検知することができる。

実施例5

実施例4の高温サーミスタ膜に代えて、 SnO_2 膜を形成した。第8図(a)は上記のようにして得たセンサの等価回路図である。第8図(a)の R_1 、 R_2 を10kΩにしたとき及び R_1 を100kΩにしたときのフレーム内での起電力を測定したところ、第8図(b)の結果を得た。なおフレームに対しては二次空気の流入方向(フレームの中心へ向う方向)と電極が並行となるように、センサを配置した。

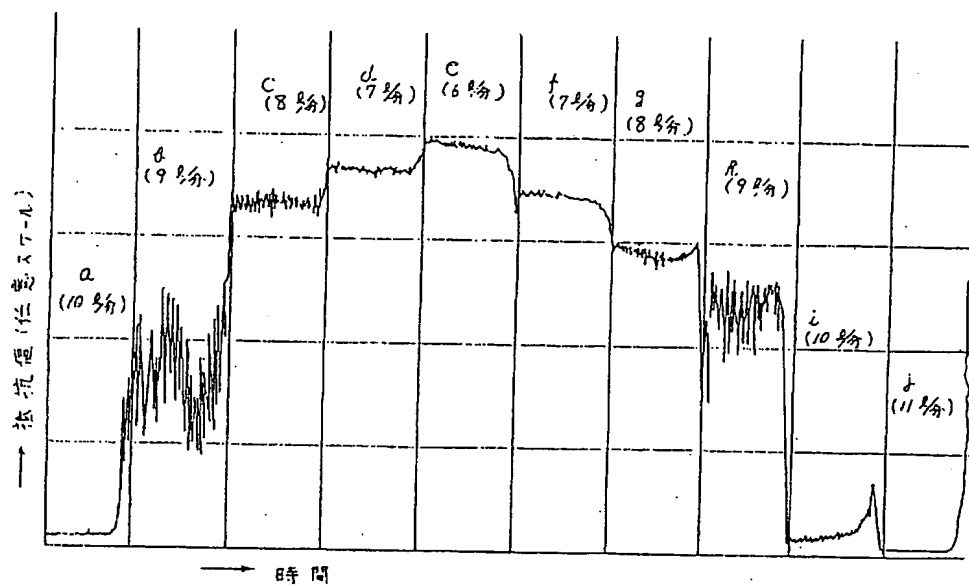
第8図(b)から明らかなように、P型感応材とn型感応材を組合せれば、その相乗作用で起電力の

センサの抵抗値変化と空燃比変化との関係を示すグラフ、第2図(a)は本発明の一実施例によるガスセンサの要部構造を示す断面斜視図、第2図(b)はその側面断面図、第3図(a)は本発明の他の実施例によるガスセンサの平面図、第3図(b)はその反対側の平面図、第4図は更に他の実施例によるガスセンサの斜視図、第5図は本発明の一実施例によるガスセンサと公知のガスセンサの特性を示すグラフ、第6図(a)、(b)、及び(c)はそれぞれ本発明によるガスセンサの耐久フレームテスト、耐熱サイクルテスト及び耐熱テスト結果を示すグラフ、第7図は本発明の一実施例によるガスセンサの特性を示すグラフ、第8図(a)は他の実施例による複合ガスセンサの等価回路図、及び第8図(b)は第8図(a)のガスセンサの特性を示すグラフである。

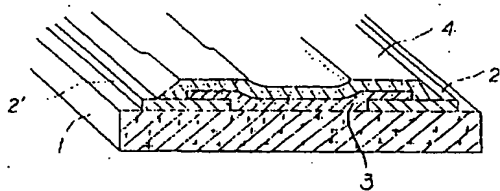
1…アルミナ基板、2…白金電極、3…P型感応材、4…通気性無機絶縁膜、5…ハットメ、6…リード端子、7…白金ヒータ抵抗膜。

代理人 弁理士 高橋 明

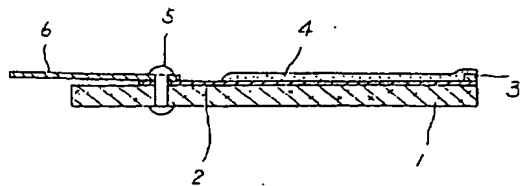
第 1 図



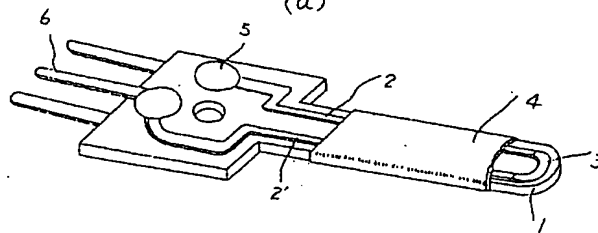
第 2 図
(a)



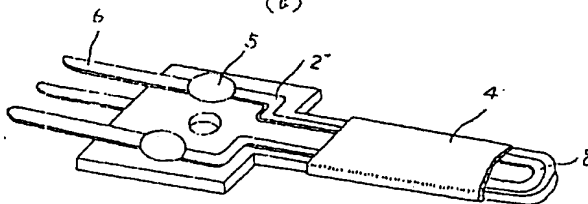
(b)



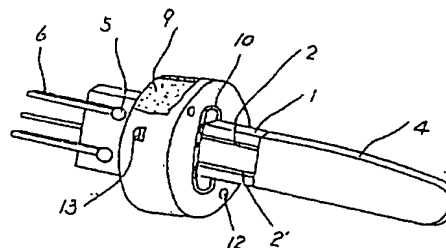
第 3 図
(a)



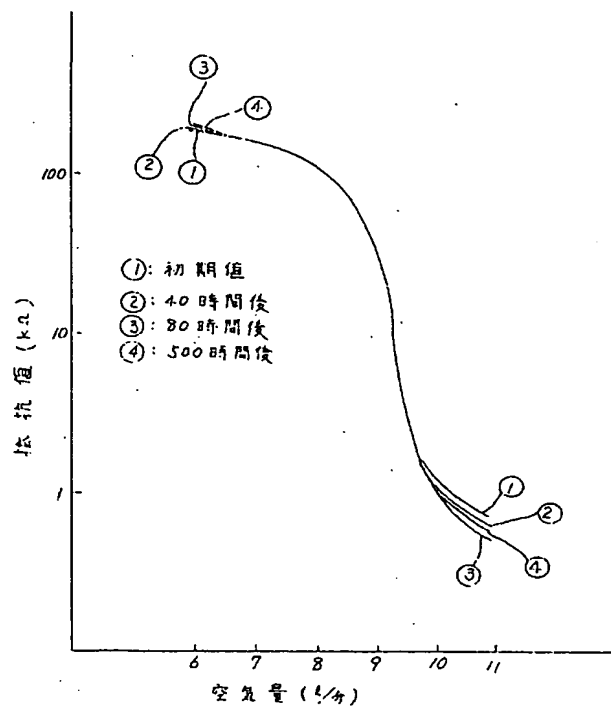
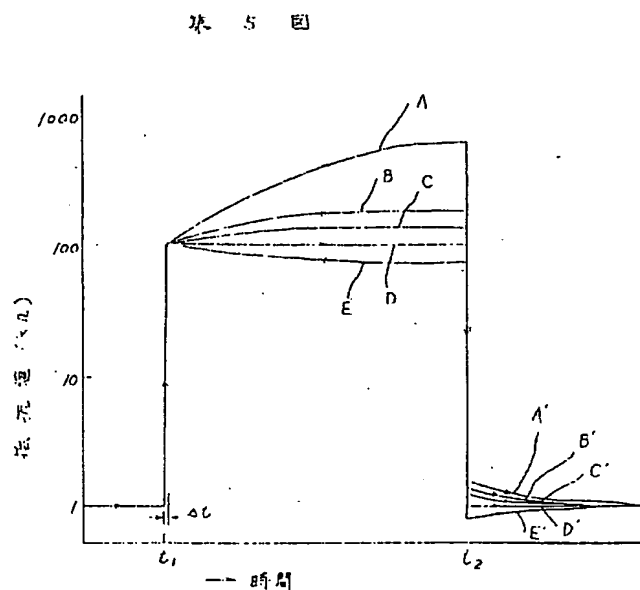
(b)



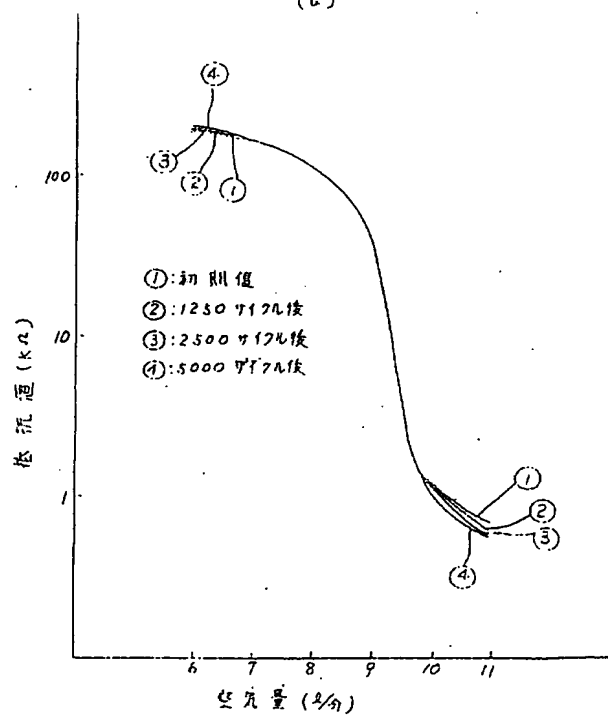
第 4 図



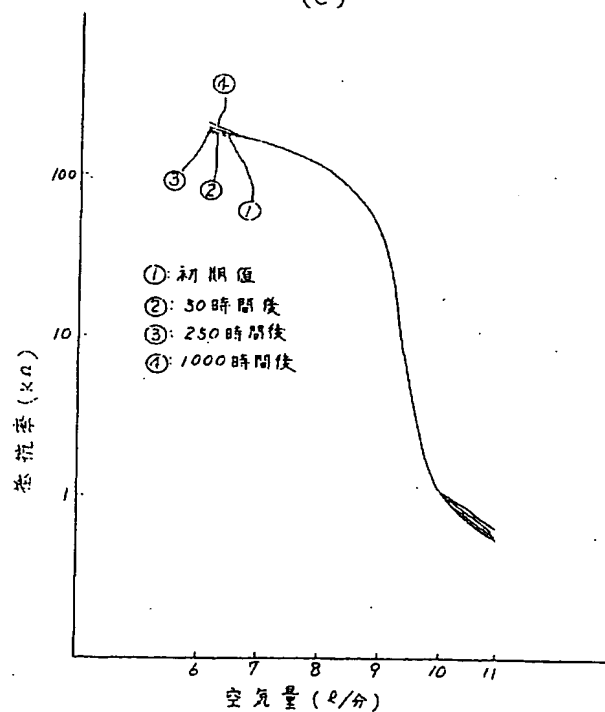
第 6 圖
(a)



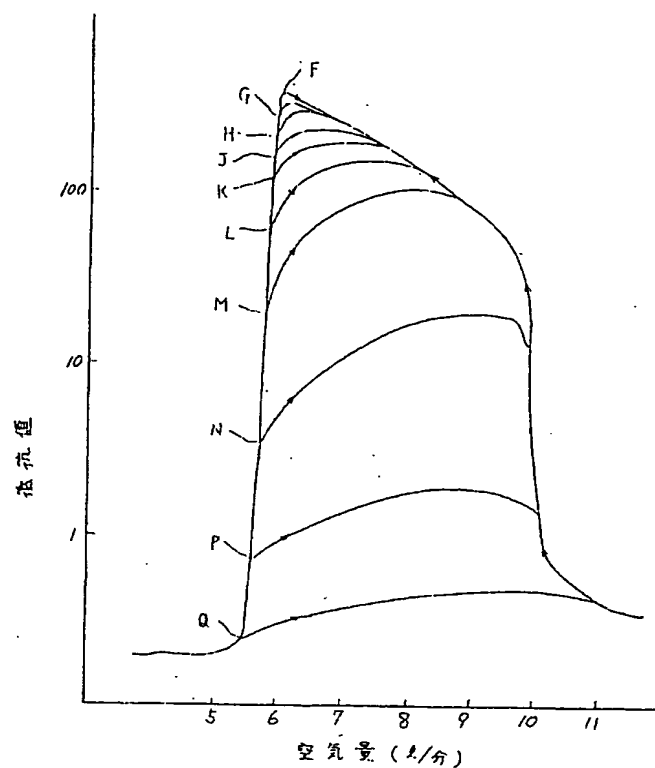
第 6 圖
(b)



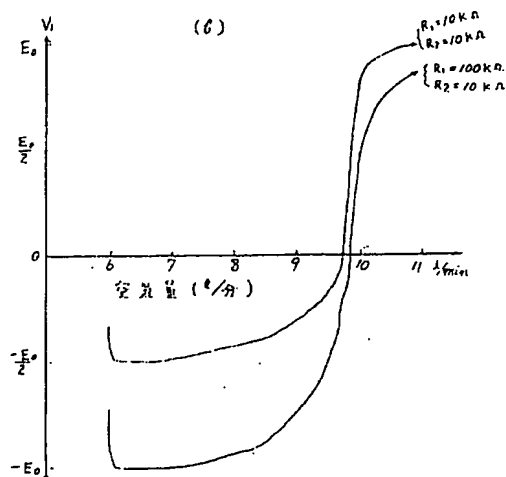
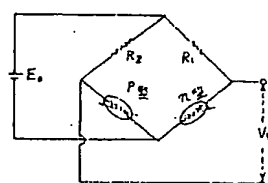
第 6 圖
(c)



第 7 図



第 8 図
(Q)



昭 60 11.26

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 136244 号 (特開 昭
59-27253 号, 昭和 59 年 2 月 13 日
発行 公開特許公報 59-273 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 6 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
G01N 27/12		6928-20

手続補正書 (自発)

No. 60, 9, 14

特許庁長官 宇賀道郎 殿

事件の表示

昭和 57 年 特許願 第 136244 号

発明の名称 ガスセンサおよびその製造法

補正をする者

事件との関係 特許出願人

日 本 (510) 株式会社 日立製作所 株式会社 (印)

名称 神栄株式会社

代理人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内 定款 第212-1111(大代表)

氏 名 (530) 弁護士

補正の対象

「願書の発明の名称の欄」と「明細書の発明の名称の欄」

補正の内容

1. 願書の発明の名称を「ガスセンサおよびその製造法」と補正する
2. 明細書の発明の名称を「ガスセンサおよびその製造法」と補正する。

以上